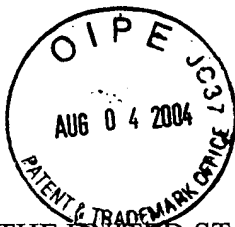


S/N 10/809,033

PATENT



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: SASAKI et al.  
Serial No.: 10/809,033  
Filed: March 25, 2004  
Docket No.: 10873.1440US01  
Title: METHOD OF MANUFACTURING GROUP III NITRIDE SINGLE CRYSTAL, DEVICE USED FOR THE METHOD AND GROUP III NITRIDE SINGLE CRYSTAL OBTAINED BY THE METHOD

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10:

"Express Mail" mailing label number: EV 407260607 US  
Date of Deposit: August 4, 2004

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the U.S. Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to Commissioner for Patents, Mail Stop MISSING PARTS, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

By: 

Name: Douglas P. Mueller

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop MISSING PARTS

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants enclose herewith one certified copy of a Japanese application, Serial No. 2003-086562, filed March 26, 2003, the right of priority of which is claimed under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.  
P.O. Box 2903  
Minneapolis, Minnesota 55402-0903  
(612) 332-5300

Dated: August 4, 2004

By 

Douglas P. Mueller  
Reg. No. 30,300

DPM/jh

**23552**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    3 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 0 8 6 5 6 2  
Application Number:

(T. 10/C) :      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 6 5 6 2 ]

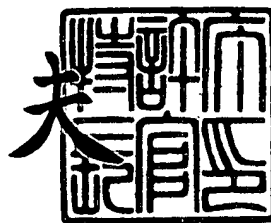
願      人  
Applicant(s):      佐々木 孝友  
                         松下電器産業株式会社

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

2 0 0 4 年    4 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 9 8 2 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 R7948

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C239/14

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市山田西 2 - 8   A 9 - 3 1 0

    【氏名】 佐々木 孝友

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府交野市私市 8 - 1 6 - 1 9

    【氏名】 森 勇介

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府池田市石橋 1 - 2 1 - 1 8 - 2 3 2

    【氏名】 吉村 政志

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府箕面市栗生間谷東 5 - 1 4 - 4 間谷ハイツ 1 0 4

    【氏名】 川村 史朗

【発明者】

    【住所又は居所】 福岡県福岡市早良区室見 2 - 1 - 2 7 - 5 0 2

    【氏名】 甲斐 靖規

【発明者】

    【住所又は居所】 三重県一志郡嬉野町須賀 7 9 2 - 9

    【氏名】 今出 完

【特許出願人】

    【識別番号】 592006224

    【氏名又は名称】 佐々木 孝友

**【代理人】****【識別番号】** 110000040**【氏名又は名称】** 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ**【代表者】** 池内 寛幸**【電話番号】** 06-6135-6051**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 139757**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族元素窒化物単結晶の製造方法およびそれにより得られたI II族元素窒化物単結晶

【特許請求の範囲】

【請求項1】 III族元素窒化物単結晶の原料を加熱して昇華させ、これを冷却して再び再結晶化することによりIII族元素窒化物単結晶を育成するIII族元素窒化物単結晶の製造方法であって、加圧下で前記単結晶の育成を行う製造方法。

【請求項2】 前記加圧条件が、1気圧を超えかつ10000気圧以下（ $1 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ を超えかつ $10000 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下）の範囲である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記加熱条件が、300～2400℃の範囲である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 III族元素が、Ga、AlおよびInの少なくとも一つである請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 前記原料が、GaN粉末、AlN粉末およびInN粉末の少なくとも一つである請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 前記原料を結晶育成途中で追加する請求項1から5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 前記単結晶の育成が、窒素含有ガスの雰囲気下で行われる請求項1から6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 前記窒素含有ガスが、NH<sub>3</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスの混合ガスである請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 III族元素窒化物単結晶に不純物を導入するために、前記窒素含有ガスに前記不純物を含ませる請求項7または8記載の製造方法。

【請求項10】 予めIII族元素窒化物を準備し、これを結晶成長の核とし、この表面で前記単結晶を育成する請求項1から9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】 核となるIII族元素窒化物が、単結晶または非晶質である請求項19または20記載の製造方法。

【請求項12】 核となるIII族元素窒化物が、薄膜の形態である請求項11

記載の製造方法。

【請求項 13】 前記薄膜が、基板上に形成されている請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 14】 核となる III 族元素窒化物の最大径が、2 cm 以上である請求項 11 から 13 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 15】 核となる III 族元素窒化物の最大径が、3 cm 以上である請求項 11 から 13 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 16】 核となる III 族元素窒化物の最大径が、5 cm 以上である請求項 11 から 13 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 17】 基板上で、前記単結晶を育成する請求項 1 から 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 18】 前記基板が、非晶質窒化ガリウム (GaN)、非晶質窒化アルミニウム (AlN)、サファイア、シリコン (Si)、ガリウム・砒素 (GaAs)、窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN)、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ホウ素 (BN)、酸化リチウムガリウム (LiGaO<sub>2</sub>)、ホウ素化ジルコニウム (ZrB<sub>2</sub>)、酸化亜鉛 (ZnO)、ガラス、金属、リン化ホウ素 (BP)、MoS<sub>2</sub>、LaAlO<sub>3</sub>、NbN、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZrN、TiN、リン化ガリウム (GaP)、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NdGaO<sub>3</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、ScAlMgO<sub>4</sub>、Ca<sub>8</sub>La<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> からなる群から選択される少なくとも一つの材料から形成された基板である請求項 13 または 17 記載の製造方法。

【請求項 19】 請求項 1 から 18 のいずれかに記載の製造方法により製造された III 族元素窒化物単結晶。

【請求項 20】 請求項 19 の III 族元素窒化物単結晶を含む半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、III 族元素窒化物の単結晶の製造方法およびそれにより得られた III 族元素窒化物単結晶に関する。

**【0 0 0 2】****【従来の技術】**

III族元素窒化物の半導体は、例えば、ヘテロ接合高速電子デバイスや光電子デバイス（半導体レーザ、発光ダイオード、センサ等）の分野に使用されており、特に、窒化ガリウム（G a N）が注目されている。従来から、窒化ガリウムの単結晶を得るために、窒化ガリウム粉末を1 0 0 0℃程度に加熱して昇華させ、これを冷却させて再結晶化することを利用して窒化ガリウム単結晶を育成するという、いわゆる昇華法が実施されている（非特許文献1、非特許文献2 参照）。しかしながら、従来の製造方法では、窒化ガリウム単結晶の育成と同時に、加熱に伴う窒化ガリウムの分解も起こっており、製造効率が悪い。これは、G a N単結晶だけでなく、A l N単結晶やI n N単結晶でも問題になっている。

**【0 0 0 3】****【非特許文献1】**

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) pp. L184-L186

**【非特許文献2】**

Journal of Crystal Growth 237-239 (2002) 922-925

**【0 0 0 4】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、結晶育成時の分解が抑制されて製造効率が向上したIII族元素窒化物単結晶の製造方法の提供を、その目的とする。

**【0 0 0 5】****【課題を解決するための手段】**

前記目的を達成するために、本発明の製造方法は、III族元素窒化物単結晶の原料を加熱して昇華させ、これを冷却して再結晶化することを利用してIII族元素窒化物単結晶を育成するIII族元素窒化物単結晶の製造方法であって、加圧下で前記単結晶の育成を行う製造方法である。

**【0 0 0 6】**

このように、本発明の製造方法では、加圧下で単結晶の育成を行うことにより

、分解を抑制することができる。さらに、本発明の製造方法による効果として、得られる単結晶を一定の方向に揃えて育成できるという効果がある。例えば、GaN単結晶であれば、c軸(0001)を基板と垂直にした状態で、かつ横方向にも方位がそろっていることが望ましい。

#### 【0007】

つぎに、本発明のIII族元素単結晶は、前記本発明の製造方法により得られたものである。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0009】

本発明において、III族元素は、Ga、AlおよびInであり、また、III族元素窒化物としては、例えば、GaN、AlN、InNなどがある。このなかでGaNが好ましい。

#### 【0010】

本発明の製造方法において、前記加圧条件は、例えば、1気圧を超えかつ1000気圧以下( $1 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ を超えかつ $10000 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下)の範囲であり、好ましくは、3~1000気圧( $3 \times 1.013 \times 10^5 \sim 1000 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )の範囲であり、より好ましくは、10~500気圧( $10 \times 1.013 \times 10^5 \sim 500 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )の範囲である。

#### 【0011】

本発明の製造方法において、前記加熱条件は、例えば、300~2400℃の範囲であり、例えば、GaN単結晶を製造する場合は好ましくは、800~1500℃の範囲であり、より好ましくは、1000~1400℃の範囲である。

#### 【0012】

本発明の製造方法において、前記原料は、特に制限されず、GaN粉末、AlN粉末、InN粉末、Ga、Al、In等があり、このなかで、GaN粉末、AlN粉末、InN粉末が好ましい。また、前記原料を育成途中で追加することが



好ましい。

#### 【0013】

本発明の製造方法において、前記単結晶の育成は、窒素含有ガスの雰囲気下で行われることが好ましい。前記窒素含有ガスとしては、例えば、窒素 ( $N_2$ ) ガス、 $NH_3$  ガスがあり、好ましくは、前記両ガスの混合ガスである。その混合比は、例えば、 $N_2 : NH_3 = 95 \sim 40 : 5 \sim 60$ 、好ましくは、 $90 \sim 60 : 10 \sim 40$ 、より好ましくは、 $85 \sim 70 : 15 \sim 30$ である。

#### 【0014】

本発明において、III族元素窒化物単結晶に不純物を導入するために、前記窒素含有ガスに前記不純物を含ませることが好ましい。前記前記不純物は、例えば、珪素 (Si)、アルミナ ( $Al_2O_3$ )、インジウム (In)、アルミニウム (Al)、窒化インジウム (InN)、酸化珪素 ( $SiO_2$ )、酸化インジウム ( $In_2O_3$ )、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化マグネシウム (MgO)、ゲルマニウム (Ge) 等がある。

#### 【0015】

本発明において、予めIII族元素窒化物を準備し、これを結晶成長の核とし、この表面で前記単結晶を育成することが好ましい。

#### 【0016】

核となるIII族元素窒化物は、単結晶であつてもよいし、非晶質 (アモルファス) であつてもよい。また、核となる前記単結晶の形態は、特に制限されないが、例えば、薄膜の形態が好ましい。この薄膜は、基板の上に形成したものであつてよい。基板の材質としては、例えば、非晶質窒化ガリウム (GaN)、非晶質窒化アルミニウム (AlN)、サファイア、シリコン (Si)、ガリウム・砒素 (GaAs)、窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN)、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ホウ素 (BN)、酸化リチウムガリウム ( $LiGaO_2$ )、ホウ素化ジルコニウム ( $ZrB_2$ )、酸化亜鉛 (ZnO)、各種ガラス、各種金属、リン化ホウ素 (BP)、 $MoS_2$ 、 $LaAlO_3$ 、NbN、 $MnFe_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、ZrN、TiN、リン化ガリウム (GaP)、 $MgAl_2O_4$ 、 $NdGaO_3$ 、 $LiAlO_2$ 、 $ScAlMgO_4$ 、 $Ca_8La_2(PO_4)_6O$

2等があり、このなかで、III族元素窒化物薄膜が好ましい。核となる薄膜の厚みは、特に制限されず、例えば、 $0.0005 \sim 100000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.001 \sim 50000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 5000 \mu\text{m}$ の範囲である。III族元素窒化物単結晶薄膜は、例えば、有機金属気相成長法（MOCVD法）、ハライド気相成長法（HVPE）、分子線エピタキシー法（MBE法）等によって、基板上に形成できる。また、基板上に窒化ガリウム薄膜を形成したものは、市販されているので、それを使用してもよい。前記薄膜の最大径は、例えば、2cm以上であり、好ましくは3cm以上であり、より好ましくは5cm以上であり、大きいほどよく、その上限は、限定されない。また、バルク状化合物半導体の規格が2インチであるから、この観点から、前記最大径の大きさは5cmであることが好ましく、この場合、前記最大径の範囲は、例えば、2～5cmであり、好ましくは3～5cmであり、より好ましくは5cmである。なお、前記最大径とは、前記薄膜表面の外周のある点と、その他の点を結ぶ線であって、最も長い線の長さをいう。

#### 【0017】

本発明において、前記薄膜を形成せずに、前記基板表面上に、直接、単結晶を育成してもよい。

#### 【0018】

つぎに、本発明の製造方法の一例について図1に基づき説明する。

#### 【0019】

図1に示すように、耐熱耐圧反応容器（図示せず）の中に、坩堝1を配置し、これに、単結晶原料（GaN粉末等）2を充填する。そして、坩堝1の上方には、基板3を配置する。前記基板3と前記原料2との距離は、例えば、2～200mm、好ましくは3～50mm、より好ましくは5～30mmである。そして、坩堝を1000℃程度に加熱するとともに、前記耐熱耐圧容器中に、 $\text{NH}_3$ と $\text{N}_2$ の混合ガスを導入し、圧力を約5気圧程度とする。原料2は、加熱により昇華し、気体となるが、基板3表面で冷却され、ここで再結晶化され、前記基板3表面で、単結晶が成長する。この結晶育成の際に、加圧されているため、III族元素窒化物の分解が抑制され、しかも単結晶が一定の方向に揃って育成される。

**【0020】**

このようにして、本発明のIII族元素窒化物単結晶が得られるが、本発明の製造方法以外の製造方法で、本発明のIII族元素窒化物単結晶を製造してもよい。

**【0021】**

つぎに、本発明のIII族元素窒化物透明単結晶を使用した半導体装置としては、例えば、電界効果トランジスタ、発光ダイオード（LED）、半導体レーザ（LD）および光センサ等があるが、本発明の装置は、これらに限定されない。これらの他にも、本発明の単結晶を使用した半導体装置があり、例えば、p型半導体とn型半導体を単に接合しただけの単純な構造の半導体装置であって、前記半導体に本発明の単結晶を使用したもの（例えば、pnp型トランジスタ、npn型トランジスタ、npnp型サイリスタ等）や、絶縁層、絶縁基板若しくは絶縁性半導体として本発明の単結晶を使用した半導体装置等がある。本発明の半導体装置は、本発明の製造方法と、従来の方法を組み合わせることで製造することができる。例えば、本発明の製造方法によりGaN基板を製造し、この上に、MOCVD法等により、半導体層を積層してもよい。その他に、本発明の製造方法により、半導体層を形成することも可能である。すなわち、まず、坩堝に所定の材料を入れ、窒素含有ガス雰囲気下で、本発明の製造方法によりn型GaN層を形成し、この上に、材料を代える他は前記と同様にして、p型GaN層を形成すると、pn接合の半導体装置が製造できる。このようすれば、電界効果トランジスタ、LED、LD、半導体光センサ、その他の半導体装置も製造できる。但し、本発明の半導体装置は、上記に示した製造方法に限定されず、その他の製造方法でも製造できる。

**【0022】****【実施例】**

つぎに、本発明の実施例について、比較例と併せて説明する。

**【0023】**

（実施例1～7）

図1に示すように、耐熱耐圧反応容器（図示せず）の中に、坩堝1を配置し、これに、単結晶原料（GaN粉末）2を充填した。そして、坩堝1の上方には、

基板 3 を配置した。そして、坩堝 1 を加熱するとともに、前記耐熱耐圧容器中に、 $\text{NH}_3$  と  $\text{N}_2$  の混合ガスを導入し、5 気圧 ( $5 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 加圧して、窒化ガリウム単結晶を昇華法により前記基板 3 表面上で育成した。この育成条件は、Ga<sub>N</sub>パウダー原料 2g、基板と原料間距離 35mm、基板材料：サファイア、供給  $\text{NH}_3$  流量 (10%  $\text{NH}_3$  ガス) : 50sccm である。この単結晶の育成において、下記表 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 では、成長温度を 1000℃~1110℃の範囲で変化させた。また、下記表 2 に示すように、実施例 5 ~ 7 では、育成温度を 1000℃一定とし、 $\text{NH}_3$  ガス濃度及びガス流量を変化させて、窒化ガリウム単結晶を育成した。

#### 【0024】

このようにして得られた実施例 1 ~ 7 の窒化ガリウム単結晶について、走査電子顕微鏡 (SEM) により観察して、平均厚み (平均膜厚) を求めた。この結果を、下記の表 1 および表 2 に示す。また、実施例 1 の SEM 写真を図 9 (結晶表面 SEM 像) および図 10 (結晶断面 SEM 像) に示し、実施例 2 の SEM 写真を図 11 (結晶表面 SEM 像) および図 12 (結晶断面 SEM 像) に示し、実施例 3 の SEM 写真を図 13 (結晶表面 SEM 像) および図 14 (結晶断面 SEM 像) に示し、実施例 4 の SEM 写真を図 15 (結晶表面 SEM 像) および図 16 (結晶断面 SEM 像) に示し、実施例 5 の SEM 写真を図 17 (結晶表面 SEM 像) および図 18 (結晶断面 SEM 像) に示し、実施例 6 の SEM 写真を図 19 (結晶表面 SEM 像) および図 20 (結晶断面 SEM 像) に示し、実施例 7 の SEM 写真を図 21 (結晶表面 SEM 像) および図 22 (結晶断面 SEM 像) に示す。また、前記単結晶については、X 線回析 (XRD) 測定も行った。実施例 1 の XRD 測定結果を図 2 に、実施例 2 の XRD 測定結果を図 3 に、実施例 3 の XRD 測定結果を図 4 に、実施例 4 の XRD 測定結果を図 5 に、実施例 5 の XRD 測定結果を図 6 に、実施例 6 の XRD 測定結果を図 7 に、実施例 7 の XRD 測定結果を図 8 に、それぞれ示す。なお、平均膜厚測は、結晶断面の SEM 像の凸凹を平均化した値であり、XRD 測定は、X 線解析装置を用いた  $2\theta - \omega$  スキャン測定によるものである。

#### 【0025】

(表 1)

実施例	温度 (°C)	昇華量 (g)	平均膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
1	1 0 0 0	0. 1 5 3	0. 6 8 4
2	1 0 6 0	0. 5 6 7	1. 0 0 0
3	1 0 7 0	1. 0 4 4	6. 9 0 0
4	1 0 9 0	1. 1 2 7	0. 6 5 7

供給ガス：NH<sub>3</sub> 1 0 % + N<sub>2</sub> 9 0 %、流量：5 0 s c c m

## 【 0 0 2 6 】

(表 2)

実施例	供給ガス混合比	供給ガス流量(sccm)	昇華量(g)	平均膜厚( $\mu\text{m}$ )
5	NH <sub>3</sub> 10%+N <sub>2</sub> 90%	1 4 0	0. 7 1 6	7. 0 0 0
6	NH <sub>3</sub> 10%+N <sub>2</sub> 90%	2 0 0	0. 3 1 2	1. 0 0 0
7	NH <sub>3</sub> 25%+N <sub>2</sub> 75%	5 0	0. 4 3 0	0. 7 0 0

育成温度：1 0 0 0 °C

## 【 0 0 2 7 】

前記表 1 および表 2 に示すように、実施例 1 ～ 7 では、後述の比較例よりも、単結晶の平均膜厚が大きかった。また、図 2 から図 8 の X R D 測定結果に示すように、得られた単結晶は、一定の方向に揃って成長しており、特に、実施例 6 の単結晶では、ほぼ完全な c 軸配向を示した。

## 【 0 0 2 8 】

(比較例 1 ～ 1 0)

図 1 に示すように、耐熱耐圧反応容器（図示せず）の中に、坩堝 1 を配置し、これに、単結晶原料（G a N 粉末）2 を充填した。そして、坩堝 1 の上方には、基板 3 を配置した。そして、坩堝 1 を加熱するとともに、前記耐熱耐圧容器中に、NH<sub>3</sub> と N<sub>2</sub> の混合ガスを導入し、大気圧条件下（加圧なし）、窒化ガリウム単結晶を昇華法により前記基板 3 表面上で育成した。この育成条件は、GaN パウダー原料 2g、基板と原料間距離 35mm、基板材料：サファイア、供給 NH<sub>3</sub> 流量 (10% NH<sub>3</sub> ガス)：50sccm である。この単結晶の育成において、下記表 3 に示すように、

比較例 1～6 では、成長温度を1000℃～1110℃の範囲で変化させた。また、下記表 4 に示すように、比較例 7～10 では、育成温度を1000℃一定とし、NH<sub>3</sub>ガス濃度及びガス流量を変化させて、窒化ガリウム単結晶を育成した。

### 【0029】

比較例 1～10 の窒化ガリウム単結晶の育成結果（平均膜厚）を、下記の表 3 および表 4 に示す。なお、平均膜厚は、実施例と同様にして測定した。また、比較例 3 の単結晶のSEM写真を、図 26（結晶表面SEM像）および図 27（結晶断面SEM像）に示し、比較例 8 の単結晶のSEM写真を、図 28（結晶表面SEM像）に示し、比較例 9 の単結晶のSEM写真を、図 29（結晶表面SEM像）に示す。そして、実施例と同様にして、比較例 3，8 および 9 の単結晶について、XRD測定を行った。比較例 3 のXRD測定結果を図 23 に、比較例 8 のXRD測定結果を図 24 に、比較例 9 のXRD測定結果を図 25 に、それぞれ示す。

### 【0030】

（表 3）

比較例	温度 (℃)	昇華量 (g)	平均膜厚 (μm)
1	950	0.052	0
2	980	0.335	0
3	1000	0.123	0.457
4	1020	0.300	0
5	1050	0.560	0
6	1100	1.283	0

供給ガス：NH<sub>3</sub> 10% + N<sub>2</sub> 90%、流量：50 sccm

### 【0031】

（表 4）

比較例	供給ガス混合比	供給ガス流量(sccm)	昇華量(g)	平均膜厚(μm)
7	NH <sub>3</sub> 10%+N <sub>2</sub> 90%	50	0.123	0.457
8	NH <sub>3</sub> 10%+N <sub>2</sub> 90%	140	0.301	*
9	NH <sub>3</sub> 10%+N <sub>2</sub> 90%	200	0.277	*

10	NH <sub>3</sub> 25%+N <sub>2</sub> 75%	50	0.221	0
----	--	----	-------	---

育成温度：1000℃

\*測定不能

### 【0032】

前記表3および表4に示すように、比較例1～10において、単結晶の生成が確認できたのは、比較例3、8および9のみであり、最も厚みの大きい比較例3の単結晶であっても、実施例の単結晶より小さかった。また、図23から図25のXRD測定結果に示すように、比較例の単結晶の育成方向はランダムであった。

### 【0033】

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明の製造方法によれば、結晶育成時の分解を抑制してIII族元素窒化物単結晶を製造することができる。したがって、本発明の製造方法は、製造効率に優れる。また、本発明の製造方法によれば、III族元素窒化物単結晶を一定の方向に揃えて育成できるため、得られる単結晶が高品質となる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、本発明の製造方法で使用する装置の構成の一例を示す図である。

##### 【図2】

図2は、本発明の実施例1のXRD測定結果を示すグラフである。

##### 【図3】

図3は、本発明の実施例2のXRD測定結果を示すグラフである。

##### 【図4】

図4は、本発明の実施例3のXRD測定結果を示すグラフである。

##### 【図5】

図5は、本発明の実施例4のXRD測定結果を示すグラフである。

##### 【図6】

図6は、本発明の実施例5のXRD測定結果を示すグラフである。

**【図 7】**

図 7 は、本発明の実施例 6 の X R D 測定結果を示すグラフである。

**【図 8】**

図 8 は、本発明の実施例 7 の X R D 測定結果を示すグラフである。

**【図 9】**

図 9 は、本発明の実施例 1 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

**【図 10】**

図 10 は、本発明の実施例 1 の S E M 写真（結晶断面 S E M 像）である。

**【図 11】**

図 11 は、本発明の実施例 2 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

**【図 12】**

図 12 は、本発明の実施例 2 の S E M 写真（結晶断面 S E M 像）である。

**【図 13】**

図 13 は、本発明の実施例 3 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

**【図 14】**

図 14 は、本発明の実施例 3 の S E M 写真（結晶断面 S E M 像）である。

**【図 15】**

図 15 は、本発明の実施例 4 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

**【図 16】**

図 16 は、本発明の実施例 4 の S E M 写真（結晶断面 S E M 像）である。

**【図 17】**

図 17 は、本発明の実施例 5 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

**【図 18】**

図 18 は、本発明の実施例 5 の S E M 写真（結晶断面 S E M 像）である。

**【図 19】**

図 19 は、本発明の実施例 6 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

**【図 20】**

図 20 は、本発明の実施例 6 の S E M 写真（結晶断面 S E M 像）である。

**【図 21】**



図 2 1 は、本発明の実施例 7 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

【図 2 2】

図 2 2 は、本発明の実施例 7 の S E M 写真（結晶断面 S E M 像）である。

【図 2 3】

図 2 3 は、比較例 3 の X R D 測定結果を示すグラフである。

【図 2 4】

図 2 4 は、比較例 8 の X R D 測定結果を示すグラフである。

【図 2 5】

図 2 5 は、比較例 9 の X R D 測定結果を示すグラフである。

【図 2 6】

図 2 6 は、比較例 3 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

【図 2 7】

図 2 7 は、比較例 3 の S E M 写真（結晶断面 S E M 像）である。

【図 2 8】

図 2 8 は、比較例 8 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

【図 2 9】

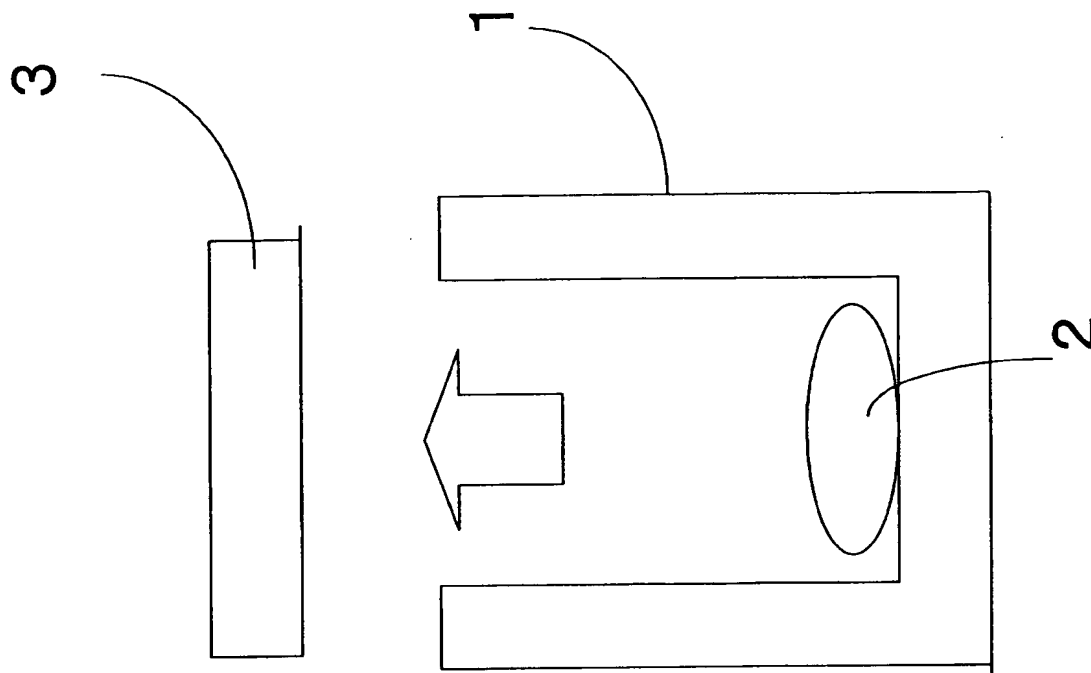
図 2 9 は、比較例 9 の S E M 写真（結晶表面 S E M 像）である。

【符号の説明】

- 1 坩堝
- 2 G a N 粉末
- 3 基板

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

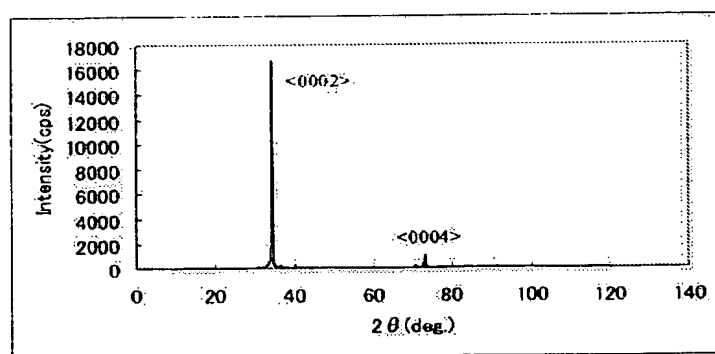


図 2 :実施例 5 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 3】

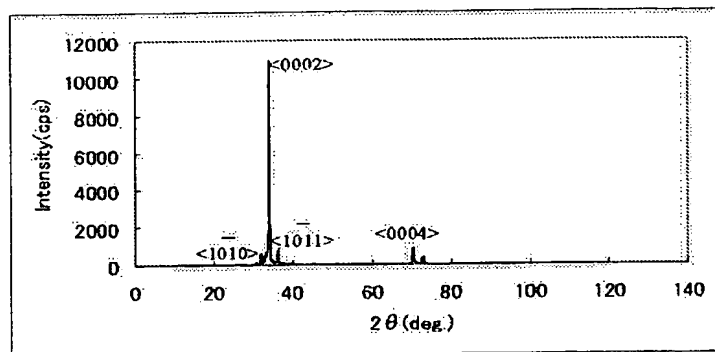


図 3 : 実施例 2 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 4】

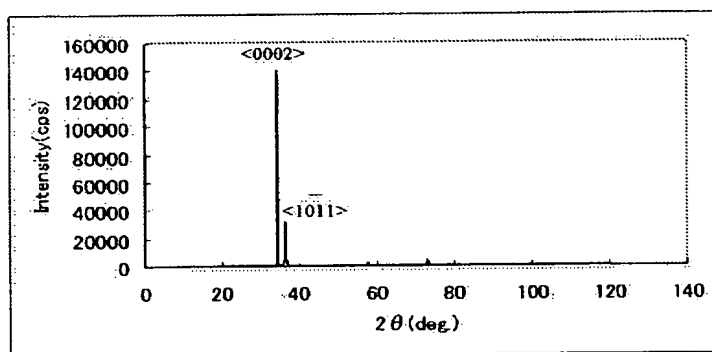


図 4 : 実施例 3 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 5】

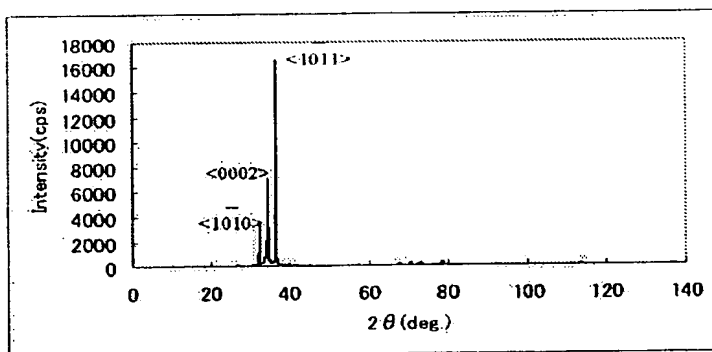


図 5 : 実施例 4 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 6】

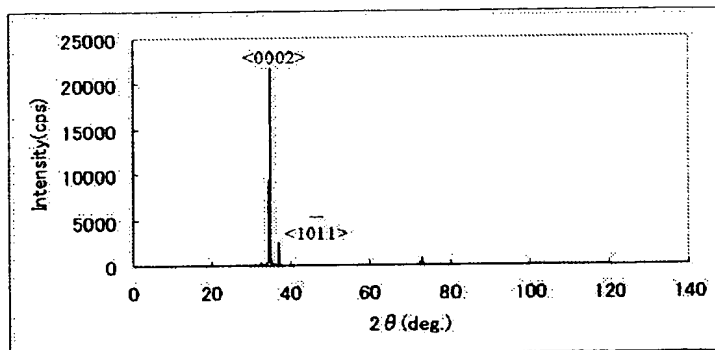


図 6：実施例 5 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 7】

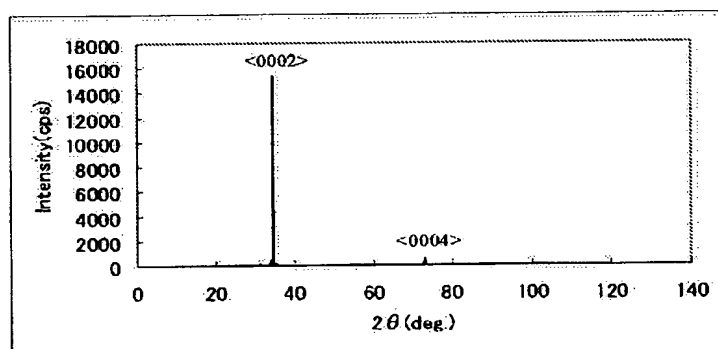


図 7：実施例 6 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 8】

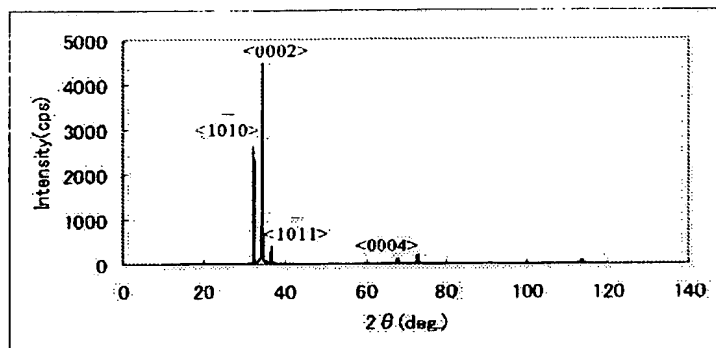


図 8：実施例 9 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 9】



図 9 : 実施例 1 における生成  
結晶の表面 SEM 像 (×  
3,300)

【図 10】

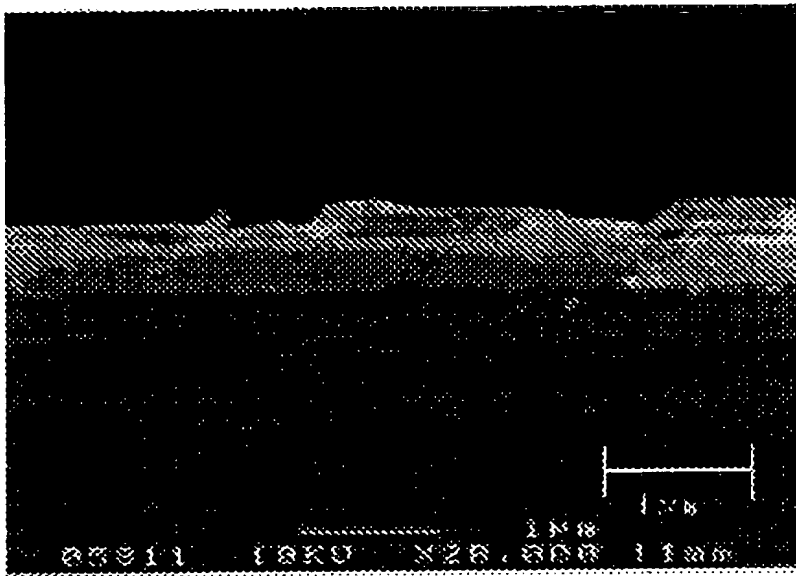


図 10：実施例 9 における生成結晶の断面 SEM 像(×20,000)

【図 11】

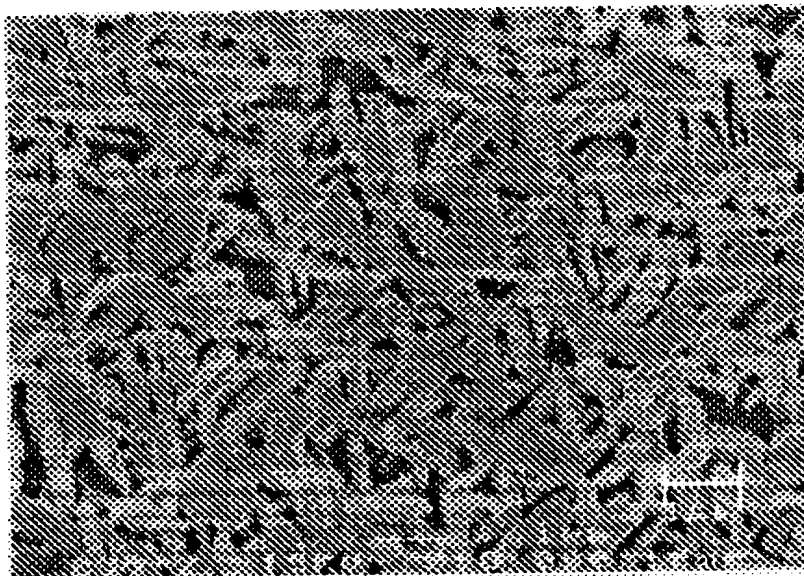


図 11：実施例 2 における生成結晶の表面 SEM 像(×10,000)



【図 12】

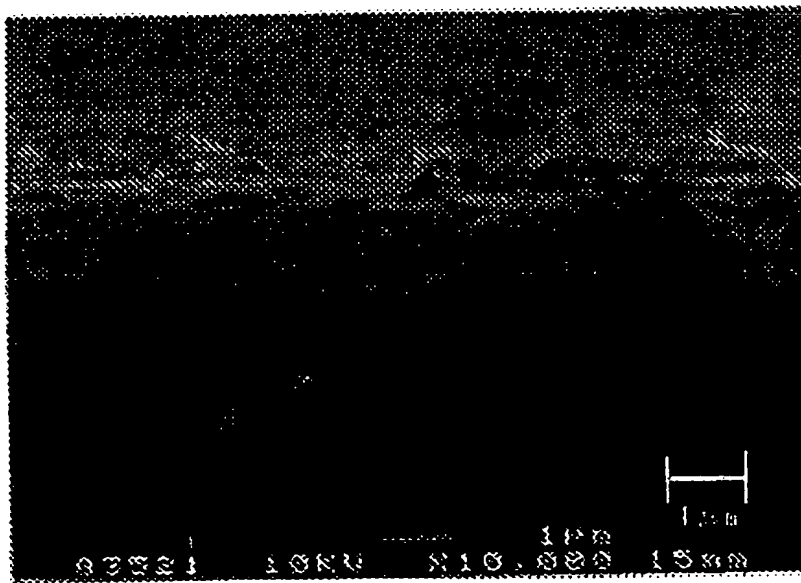


図 12：実施例 2 における生  
成結晶の断面 SEM 像(×  
10,000)

【図 13】

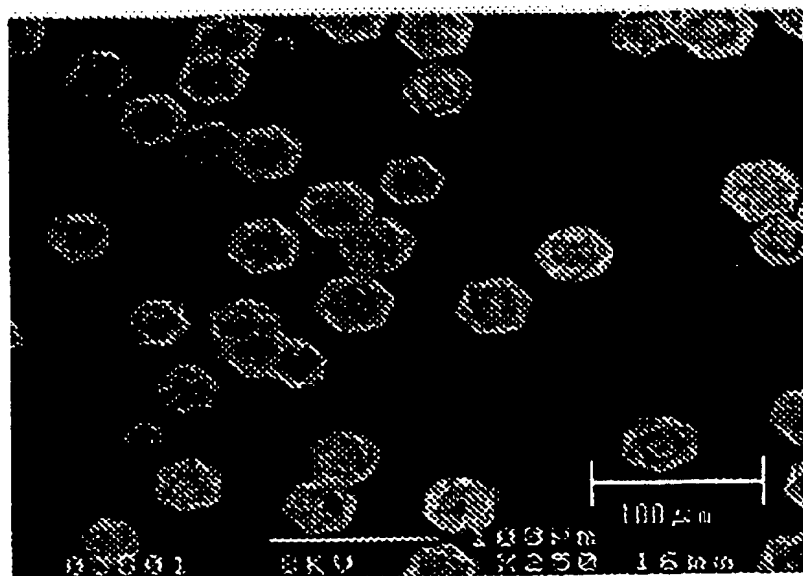


図 13：実施例 3 における生成結晶の表面 SEM 像(×250)

【図 14】

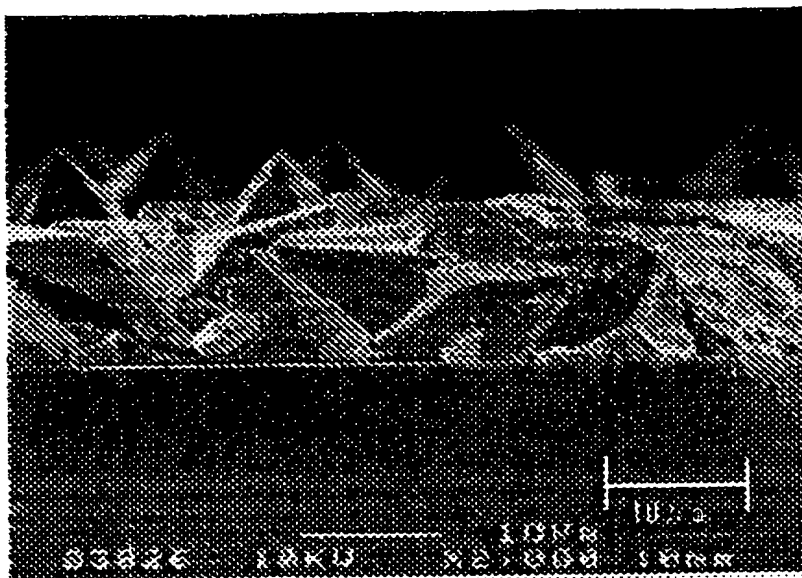


図 14：実施例 3 における生成結晶の表面 SEM 像(×2,000)

【図 15】

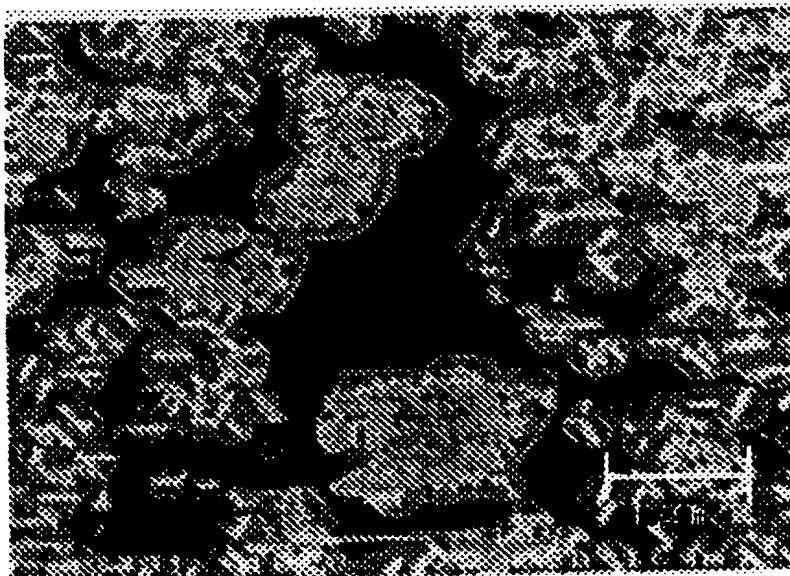


図 15：実施例 4 における生成結晶の表面 SEM 像(×2,000)

【図 16】

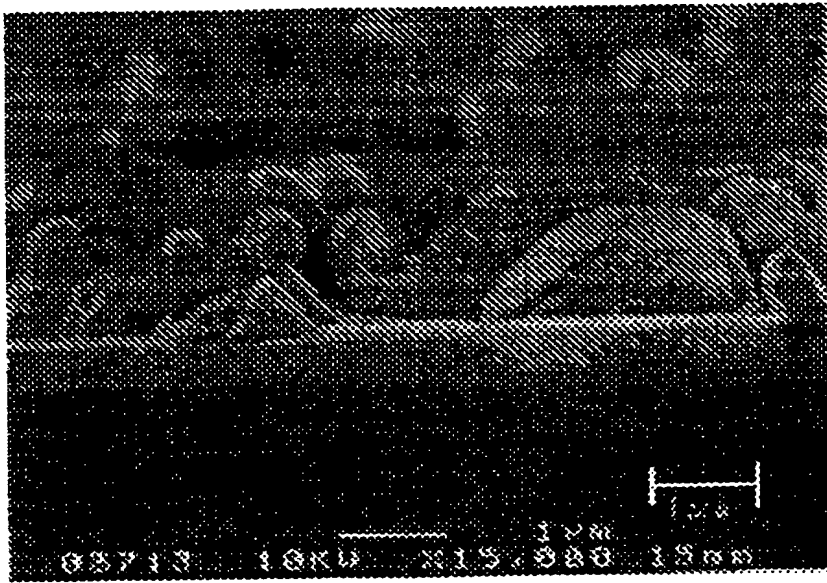


図 16：実施例 4 における生  
成結晶の断面 SEM 像(×  
15,000)

【図 17】



図 17：実施例 5 における生成結晶の表面 SEM 像(×5,000)

【図 18】

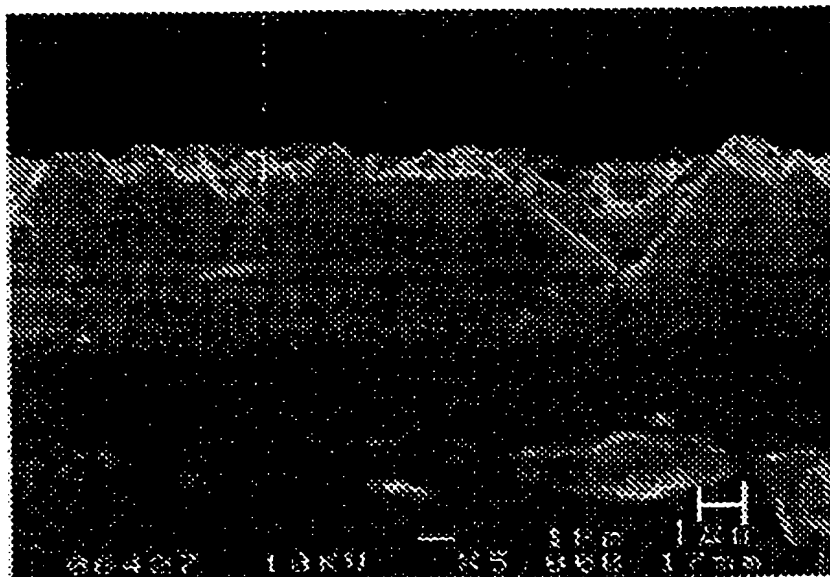


図 18：実施例 5 における生  
成結晶の断面 SEM 像(×  
5,000)

【図 19】



図 19：実施例 6 における生  
成結晶の表面 SEM 像(×  
2,000)



【図 20】

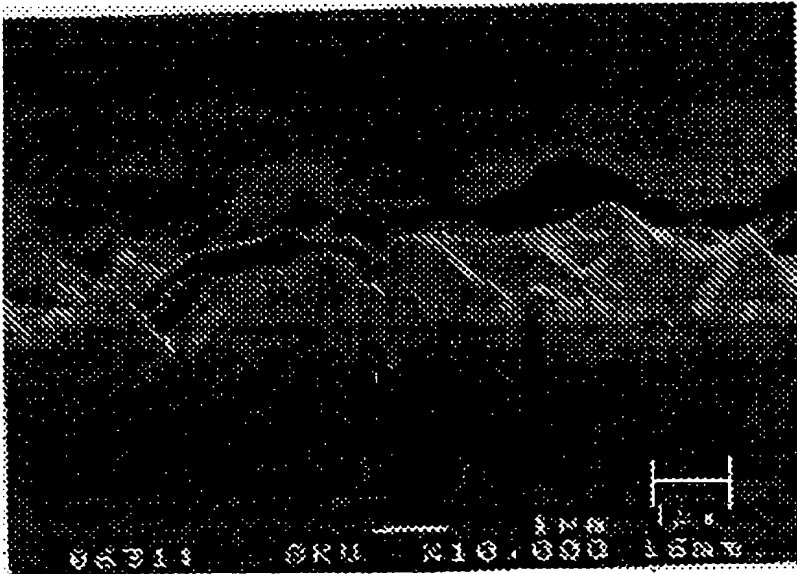


図 20：実施例 6 における生成結晶の断面 SEM 像(×10,000)

【図 21】

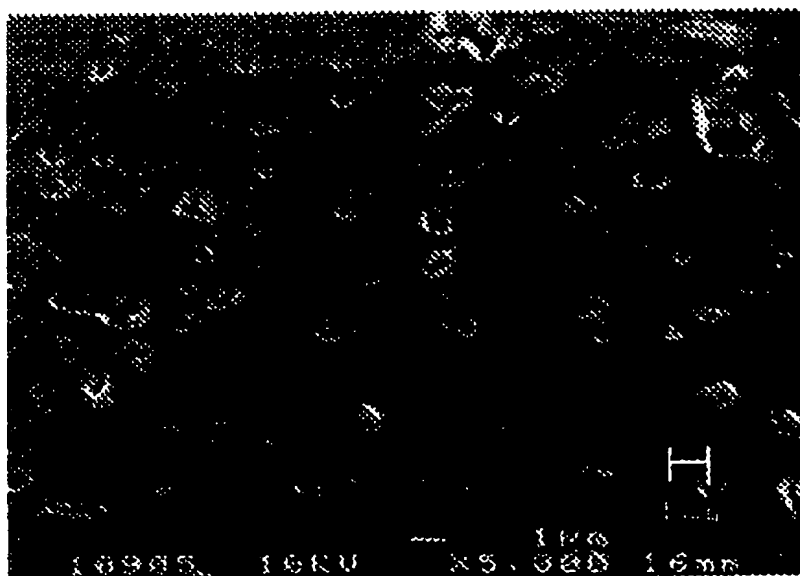


図 21：実施例 7 における生  
成結晶の表面 SEM 像(×  
5,000)

【図 22】

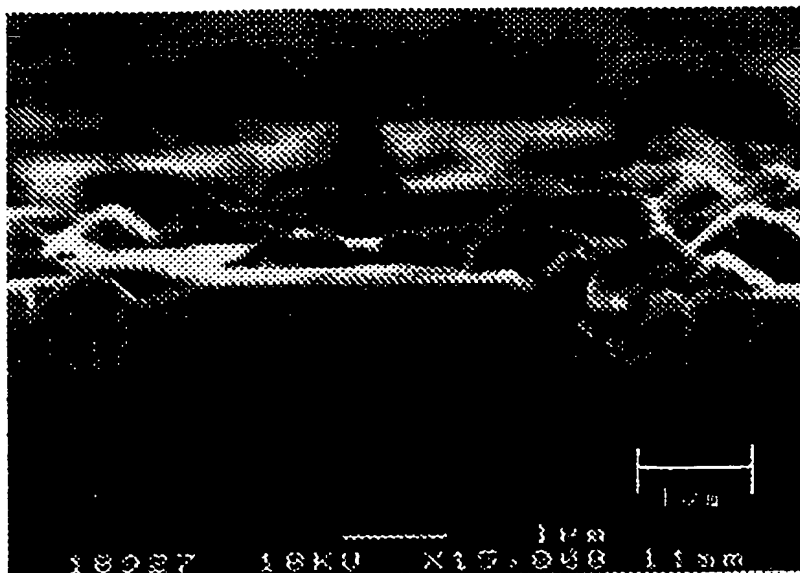


図 22：実施例 7 における生  
成結晶の断面 SEM 像(×  
15,000)

【図 2 3】

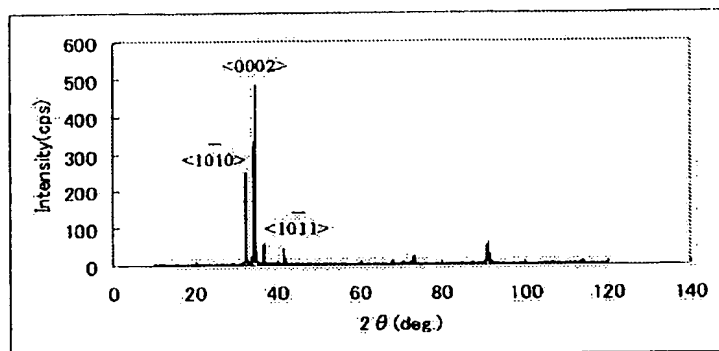


図 2 3 : 比較例 3 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 2 4】

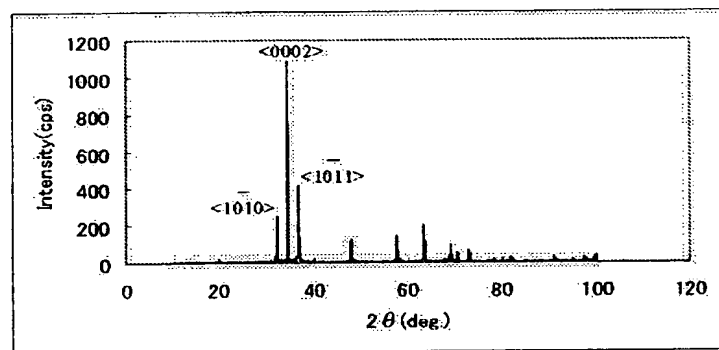


図 2 4 : 比較例 8 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 2 5】

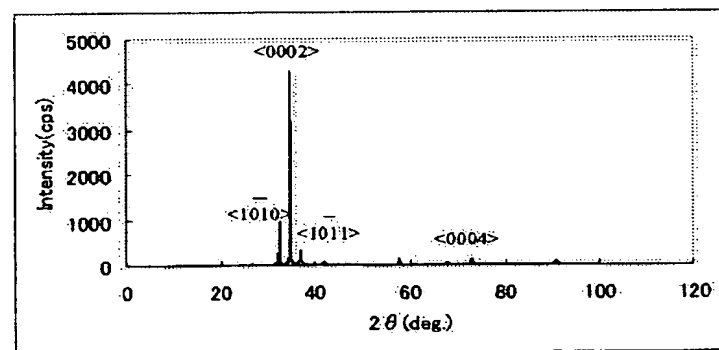


図 2 5 : 比較例 9 における生成結晶の XRD 測定結果

【図 26】

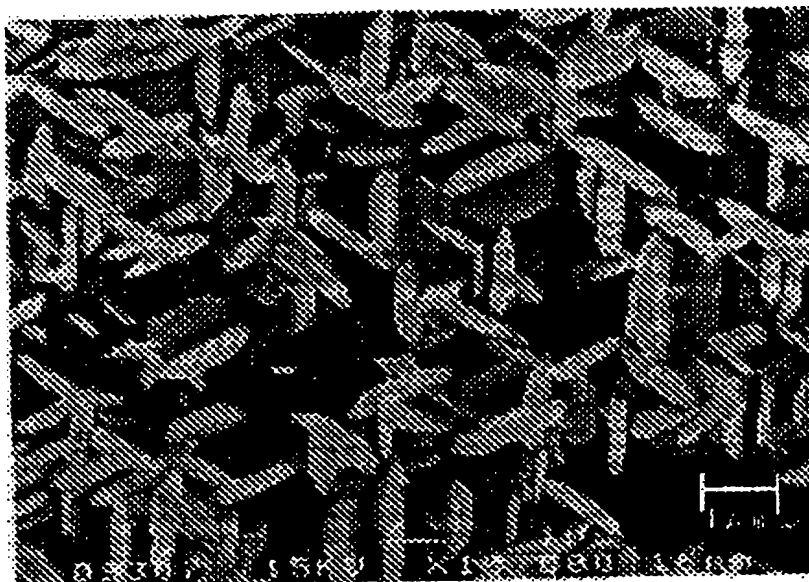


図 26：比較例 3 における生成結晶の表面 SEM 像(×10,000)

【図 27】

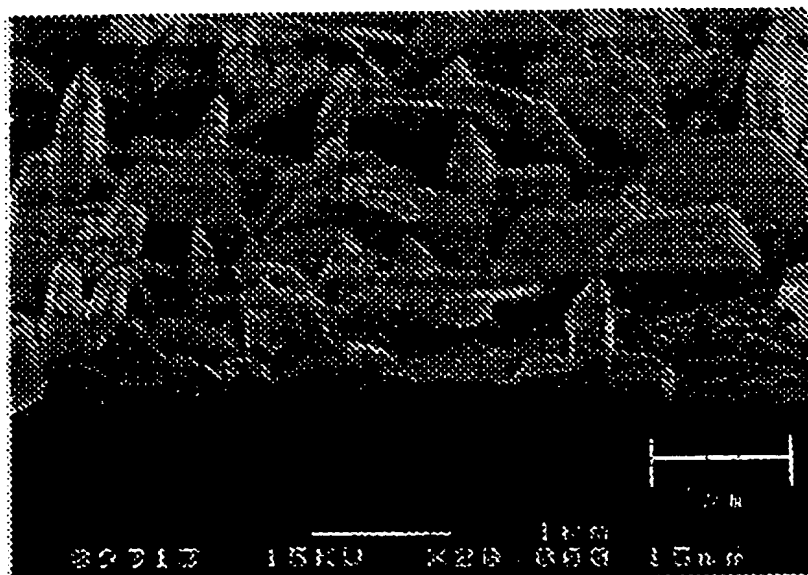


図 27：比較例 3 における生成結晶の断面 SEM 像(×20,000)

【図 28】

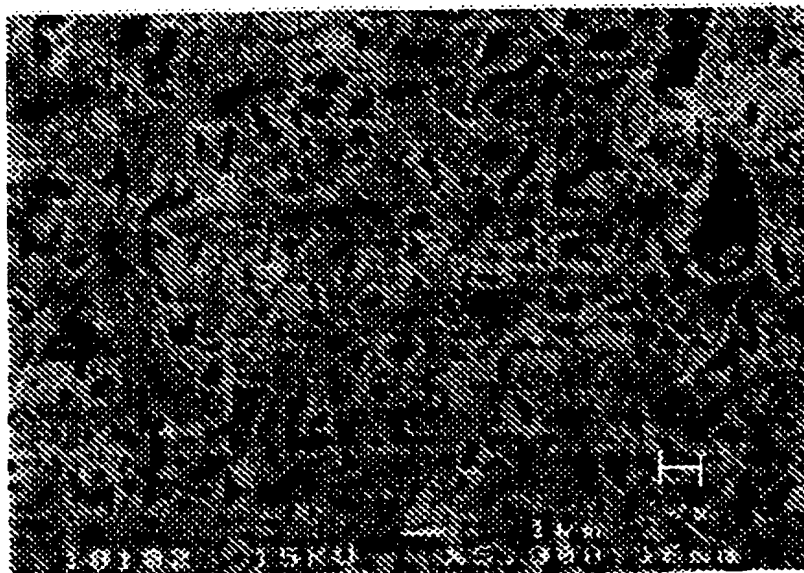


図 28：比較例 8 における生  
成結晶の表面 SEM 像(×  
5,000)

【図 29】

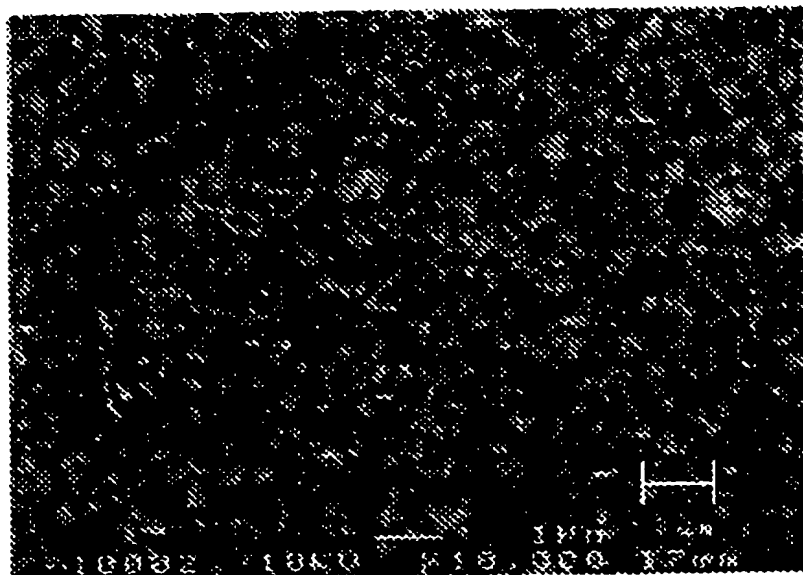


図 29：比較例 9 における生  
成結晶の表面 SEM 像(×  
10,000)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 昇華法における窒化ガリウムの分解が抑制されて製造効率が向上した窒化ガリウム単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 窒化ガリウム (G a N) 単結晶の原料 (G a N 粉末) 2 を坩堝 1 に入れて加熱して昇華させ、基板 3 表面で再び温度が下がることで固体に戻ることを利用して基板 3 表面上において窒化ガリウム単結晶を育成する窒化ガリウム単結晶の製造方法 (昇華法) において、加圧下で前記単結晶の育成を行う。加圧条件は、5 気圧 ( $5 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 以上が好ましい。また、単結晶の育成は、 $\text{NH}_3$  と  $\text{N}_2$  の混合ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【選択図】 1

【書類名】 出願人名義変更届  
【整理番号】 R7948  
【提出日】 平成16年 2月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003- 86562  
【承継人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 110000040  
    【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
    【代表者】 池内 寛幸  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 139757  
    【納付金額】 4,200円  
【その他】 同日付の手續補足書で佐々木 孝友から松下電器産業株式会社へ  
            の一部譲渡証書を提出いたします。  
【提出物件の目録】  
    【包括委任状番号】 0108331

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 5 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 2 0 0 6 2 2 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 1 年 1 2 月 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府吹田市山田西 2 丁目 8 番 A 9 - 3 1 0 号

氏 名 佐々木 孝友

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 5 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名 松下電器産業株式会社